



TITLE:

Studies on Relationship between Layer Structures and Functions in Hofmann-type Coordination Polymers(Digest_要約)

AUTHOR(S):

Ohtani, Ryo

CITATION:

Ohtani, Ryo. Studies on Relationship between Layer Structures and Functions in Hofmann-type Coordination Polymers. 京都大学, 2014, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2014-03-24

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k18234>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開; 許諾条件により要約は2015-03-01に公開

京都大学	博士（工学）	氏名	大谷 亮
論文題目	Studies on Relationship between Layer Structures and Functions in Hofmann-type Coordination Polymers（ホフマン型配位高分子の層構造と機能の相関に関する研究）		
（論文内容の要旨）			
<p>本博士論文ではホフマン型層状配位高分子に着目し、層間及び層内構造の修飾を行うことで、骨格構造と機能の相関について検討し、新規機能性材料の創出を行った。ホフマン型配位高分子は、遷移金属イオンをテトラシアノ金属錯体ユニット $[M(CN)_4]^{2-}$ ($M = Ni, Pd, Pt$) が架橋した二次元層状化合物である。層間の有機配位子による機能修飾や、架橋することで構築される三次元骨格の示すゲスト包接能及びそれに伴う物性変換について活発に研究されてきた。中でも、遷移金属イオンとして鉄二価イオンを持ちスピン転移を示すホフマン型配位高分子は、近年大きく注目されている。特に $[Fe(pz)M(CN)_4]$ ($pz =$ ピラジン) は室温付近において磁気双安定性を示すことから、スイッチング素子やセンサーとしての応用も見越した研究が展開されてきた。スピン転移化合物設計という観点では、層間構造を適切に設計し鉄イオン周りの配位子場を調節することが不可欠である。しかし、従来は有機配位子、ゲスト分子のサイズ効果に着目した検討が主になされてきたため、多段階転移や転移温度制御といったより高機能性スピン転移材料開発のための明確な設計指針は得られていないのが現状である。今回、有機配位子およびゲスト分子としてサイズは同様であるが結合次数が異なる分子を用いることで層間構造がスピン転移挙動に与える影響について系統的に検討した。更に、ゲスト分子としてハロゲン分子を導入することで通常の有機分子では不可能な層間構造の化学的な修飾を行った。また、ホフマン型錯体の層間構造に着目した研究と比較して、層内構造に着目した研究は金属イオン置換やサイズ制御など極めて一般的な手法に限られている。今回、新たな展開として、二次元平面構造を持つ脂質二分子膜を土台として、膜内でのホフマン型配位高分子の形成について検討した。柔軟な脂質膜内での配位高分子の形成は、膜内ドメインの形成についての知見が得られるだけでなく、新しい有機－無機複合体材料としての発展が期待される。本博士論文は序論及び本論 7 章から構築されている。</p> <p>序論では、ホフマン型層状配位高分子の特徴と機能について記述し、層間および層内構造が機能に与える影響、従来の骨格設計手法について説明している。それらを踏まえて近年の発展について俯瞰することで、新たな機能性材料開発のための設計指針を述べている。</p> <p>第 1 章では、有機配位子として単座の 4-styrylpyridine (stpy) と 4-(2-phenylethyl)pyridine (pep) を用いてスピン転移二次元骨格 $[Fe(L)_2Pt(CN)_4]$ ($L =$ stpy (1)、pep (2)) を合成し、配位子の結合次数が構造とスピン転移挙動に与える影響について検討した。化合物 1 は、配位子の π スタックにより相互貫入型構造をとり半スピン転移を示した一方で、化合物 2 は配位子のベンゼン環が90度回転することで、1 よりも密なパッキング構造を取り、より高い温度で二段階スピン転移を示した。このように、配位子の結合次数というわずかな違いが層間構造に影響を与え、多段階スピン転移を発現することを示した。</p> <p>第 2 章では、第 1 章の設計に加えて、ゲスト分子を包接させるために二座配位子 1,2-di(4-pyridyl)ethane (dpa) を用いてスピン転移三次元化合物 $[Fe(dpa)Pt(CN)_4]$ を合成した。3種類の有機分子 dpa、bibenzyl (bbz)、stilbene (stb) を包接させることでゲスト分子の結合次数がスピン転移挙動に与える影響について検討した。二重結合を持つ stb の包接体は急峻な一段階スピン転移を示し、単結合を持つ dpa、bbz 包接体は多段階転移を示した。特に、dpa 包接体は、三段階スピン転移を示し、有機配位子だけではなくゲスト分子の柔軟性も利用して層間構造を修飾することで多段階スピン転移を設計可能であることを示した。</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	大谷 亮
<p>第 3 章では、ハロゲン分子 (Cl_2, Br_2, I_2) を用いて $[\text{Fe}(\text{pz})\text{Pt}(\text{CN})_4]$ の骨格修飾を行い、ハロゲン種とスピン転移温度の相関について検討した。ハロゲン分子を吸着させると、細孔表面に位置しオープンメタルサイトとして働く白金部位に酸化的付加し、スピン転移温度が大きく変化した。それぞれの転移温度は、Cl_2 付加体が 264 K、Br_2 付加体が 309 K、I_2 ヨウ素付加体が 382 K であった。これらの転移温度の違いは、ハロゲン分子の電気陰性度の大きさに依存しており、オープンメタルサイトへのハロゲンの酸化的付加により鉄イオン周りの配位子場強度を制御可能であることが明らかになった。</p> <p>第 4 章では、第 3 章で得られたヨウ素付加体において、細孔中のヨウ素量を調節することによるスピン転移温度の制御について検討した。ヨウ素導入量制御の検討過程で、ヨウ素付加体とゲストフリー体である $[\text{Fe}(\text{pz})\text{Pt}(\text{CN})_4]$ を固相状態で混合し加熱することでヨウ素の移動・拡散現象が生じ均一な化合物へと変化することを見出した。この固相反応を利用して、任意の割合での混合・加熱によりヨウ素導入量が精密に制御された $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4\text{I}_n]\}$ ($n = 0 \sim 1.0$) を合成することに成功した。$\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4\text{I}_n]\}$ はヨウ素の割合 n に依存した転移温度変化を示し、300 ~ 400 K の温度領域内でスピン転移温度を自在に制御することに成功した。</p> <p>第 5 章では、$[\text{Fe}(\text{pz})\text{Pd}(\text{CN})_4]$ にヨウ素を吸着させ、スピン転移と同期した細孔内でのヨウ素分子のふるまいの変化について検討した。$[\text{Fe}(\text{pz})\text{Pd}(\text{CN})_4]$ の細孔内では、第 3 章で報告したオープンメタルサイトへのヨウ素の酸化的付加反応は起こらず、中性のヨウ素分子として存在していることが分かった。更に、ヨウ素の状態についてラマンスペクトル測定により詳細に検討した。室温における高スピン状態では、ヨウ素はガス状態と同様の伸縮振動を示すが、低スピン状態では、ヨウ素はダイマー化し高圧下特有のリブロン運動をしていることが明らかになった。このようなヨウ素の挙動変化がホスト骨格のスピン転移と同期して起こった結果、ヨウ素吸着体は 94 K の広いヒステリシスを伴ったスピン転移を示した。</p> <p>第 6 章では、従来の構成ユニットである $[\text{M}(\text{CN})_4]^{2-}$ の代わりに $[\text{Mn}(\text{N})(\text{CN})_4]^{2-}$ を用いて新しい層構造を持つホフマン型配位高分子の合成を行った。遷移金属イオンとして亜鉛およびカドミウム、架橋配位子として 4,4'-bipyridine を用いることで、$[\text{M}(\text{bpy})\{\text{Mn}(\text{N})(\text{CN})_4(\text{bpy})_{1/2}\}]$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$) を合成することに成功し、その吸着挙動について検討した。</p> <p>第 7 章では、脂質二分子膜内でのホフマン型配位高分子の形成について検討した。まず、脂質分子と相互作用し、かつ、ホフマン層構造を構築可能な膜親和性金属錯体 $[\text{Mn}(\text{N})(\text{CN})_4(\text{dabco}-(\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3)_2]$ ($\text{dabco} = 1,4\text{-diazabicyclo}[2,2,2]\text{octane}$; 3) を合成した。次に、土台となる脂質分子として 1,2-dipalmitoyl-<i>sn</i>-glycero-3-phosphocholine (DPPC) を用い 3 との複合体を調整したところ、通常の球状ベシクルが形成された一方で、3 の割合に応じて相転移挙動の変化が見られた。得られた複合体に Mn^{II} イオンを添加したところ、膜内の 3 がシアノ基を介して Mn^{II} イオンによって連結されることでホフマン型配位高分子の形成が確認され、平面構造を持つ平面型リポソームが得られた。これは、脂質二分子膜内に配位高分子ドメインが形成されていることを示している。更に、3 の割合を変えることで、その配位高分子ドメインのサイズが制御可能であることを示した。</p>			